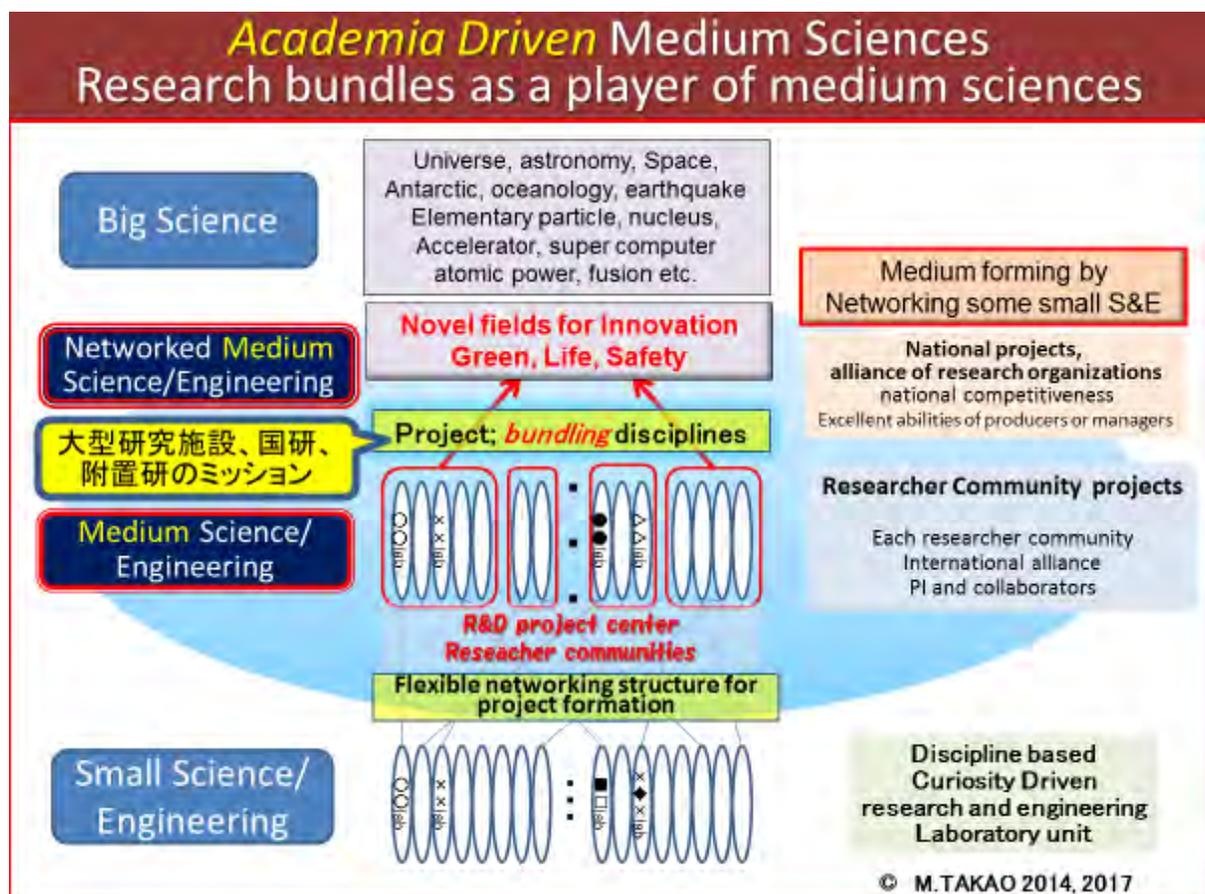


スモールをメディアムへ束ねる場・大型研究施設 “Big facilities bundle smalls into medium science”

高尾 正敏 元 大阪大学／パナソニック

「研究活動は、ビッグサイエンスですか？スモールサイエンスですか？」という質問への回答は？ 聴衆の皆様は、P.W.アンダーソンの言う“More is different” 則ちスモールの集合、多様性を重視する物質・材料科学／工学の関係者だと思われるので、「ビッグ」とは答えないでしょう。一方で、PF も MLF も加速器というビッグサイエンスの恩恵を受けている施設である。

ビッグサイエンスは、素人にも目的が明解で、総力戦となることもあり、集中していることが国民へ見せ易い特長がある。スモールサイエンスは、多様性ゆえ、見せ方難しい。通常はこの難点はそれほど問題にはならないのであるが、社会との関わりでの転換期、施設のグレードアップ時などでは、見せ方に工夫が必要となる。巨大な一枚岩ではなく、スモール群を数個の束(メディアムサイエンス)にまとめ、多様性の海の中に大きく見える島々の様にし、個々の島が拡張することを目指す必要がある。大型研究施設は、本質的に多様な情報が集積可能であるという特長を活かし、束にまとめる研究企画マネージメントでアカデミアの核になる努力が必要である。ユーザーも、待つだけのサイレントマジョリティではなく、束ねる活動に積極的に参画・参加すべきである。



物質科学者として量子ビームに何を期待しているか Expectations of what quantum-beam studies might bring

有馬孝尚^{1, 2}

1 東京大学物質系専攻、2 理研創発物性科学研究センター

物質科学者は、物質の示す何らかの性質・機能に興味を持って研究を行っている。物質の性質・機能の起源を明らかにするうえで、間違いなく量子ビームは大きな役割を果たしてきた。量子ビーム計測の原理は単純である。(陽)電子、中性子、光子、中間子といった各粒子と物質の間には相互作用が働くので、物質に微小なエネルギー・運動量・角運動量の変化を与えることが可能となる。それを通じて、物質内部の粒子や準粒子の情報が得られる。情報を解釈するうえで、各粒子と原子核や電子の相互作用の理解が不可欠であり、20世紀はそれが飛躍的に進んだ時代であった。しかし、物質科学の立場に限れば、粒子間の相互作用に関しては十分理解できていると言ってよいだろう。

では、今後、量子ビーム計測はどのように発展するだろうか。①量子ビーム計測で有意な統計精度を得るためには多数のイベントが必要となる。そのためには、量子ビームのフラックスが多いことが必要となる。②エネルギー・運動量・角運動量の分解能を高くするためには、量子ビーム中の各粒子のエネルギー・運動量・角運動量のばらつきが少ないほうがよい。③測定対象が空間的・時間的な不均一を有する場合、その様子を把握するためには、エネルギー・時刻・運動量・位置の 8 次元を意識した計測が必要となる。このような 8 次元計測は、今後の量子ビーム計測に最も期待する方向性である。その実現のためには、位置と時刻の 4 次元空間において鋭い分布を持つビームか、あるいは、運動量とエネルギーの 4 次元空間において鋭い分布を持つビームのいずれかが望ましい。①、②、③は、それぞれ、フラックス、輝度、位相空間密度の高いビームへの期待にほかならない。レーザーの出現による光科学の質的な変化と同じようなことは、他の量子ビームでも起きるだろうか。もちろん、フラックスや輝度が高くなると物質に与える摂動が無視できなくなる点には注意が必要となる。

量子ビーム計測で得られる原子や電子の位置情報についてはどのような進展がありうるだろうか。結晶構造解析の方法論自体は飽和しているように思われる。一方、結晶でない対象を測定する場合は、すべての原子の位置や運動量を測定することは不可能であり、現在は、主に、長さスケールごとの密度揺らぎ、原子間距離といった 2 地点相関情報の測定が行われている。しかし、原子の不規則配列の理解には三原子相関、あるいは、結合角の情報が有用なはずである。このような方向性での計測法開発に期待がかかる。

講演では、過去の研究例を紹介しつつ、上記について述べる予定である。

(A1-1)

電力用半導体における宇宙線耐量 Cosmic ray capability of power semiconductor devices

織田哲男 1、新井大夏 1、小口裕之 1、河野大樹 1、松本達也 1、
濱田寛哉 1、木下昂洋 1、篠嶋妥 2
1 株式会社日立パワーデバイス、2 茨城大学

2015 年に採択されたパリ協定の元、温室効果ガス排出削減に向けた技術開発の加速が期待されている。再生可能エネルギーを加えた電力スマートグリッド化やクリーンエネルギーを用いた公共輸送機関、EV などの普及が期待され、これらに用いられる電力変換器に内蔵される電力用半導体の高性能・高信頼化も必須技術となっている。本研究では、最新の電力用半導体デバイスの長寿命化を目的に、特に劣化起因とは異なり偶発故障を引き起こす宇宙線破壊現象についてメカニズムの解明に取り組む。制御性の良さから省エネインバータ化を促進した絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(Insulated Gate Bipolar Transistor、以下 IGBT)の宇宙線耐量については 1990 年代に盛んに報告されたが([1][2])、近年加速器を利用した研究により詳細な解釈が進んでいる([3][4])。本報告では J-PARC のビームラインを用いて偶発故障を再現させ、所望の故障率カーブを得られたことを紹介する。これを元にパワーデバイスの宇宙線破壊現象の体系的な研究と、信頼性向上に今後は応用していく。

[1]H. R. Zeller, “Cosmic Ray Induced Failures in High Power Semiconductor Devices” Solid-State Electronics, Vol. 38, No. 12, pp2041–2046, 1995.

[2]C. Findeisen, E. Herr, M. Schenkel, R. Schlegel, H. R. Zeller, “Extrapolation of cosmic ray induced failures from test to field conditions for IGBT modules” Microelectronics Reliability, vol. 38, pp1335–1339, 1998.

[3]Tetsuya Nitta, et. al, “Cosmic Ray Failure Mechanism and Critical Factors for 3.3kV Hybrid SiC Modules”, Proc. PCIM2016, pp566–572, 2016.

[4]Proc. PCIM2016, pp566–572, 2016 Shuichi Nishida, et. al, “Cosmic Ray Ruggedness of IGBTs for Hybrid Vehicles”, Proc. ISPSD2010, pp.129–132, 2010

(A1-2)

半導体メモリデバイスのミュオン誘起ソフトウェア Muon-induced Soft Errors in Semiconductor Memory Devices

渡辺幸信¹、真鍋征也¹、廖望²、橋本昌宜²、安部晋一郎³、
濱田幸司⁴、反保元伸⁴、三宅康博⁴

1 九大、2 阪大、3 JAEA、4 KEK

今日の高度情報化社会は、情報通信技術 (ICT) を用いて生み出される多くの高性能・多機能な電子機器によって支えられており、これらに不具合が生じた場合、甚大な被害が引き起こされる恐れがある。そのため、機器の性能向上に加えて、安心・安全の観点から信頼性の確保が重要となる。近年注目されている電子機器の不具合の原因の一つにソフトウェア[1]と呼ばれる現象がある。ソフトウェアとは電子機器が放射線 (宇宙線) に曝された際に生じる一過性の誤動作や故障のことであり、機器搭載の半導体デバイス内に保持されているデータが放射線により誘起された過渡電流により書き換わることで発生する。宇宙線起因ソフトウェアは宇宙線とメモリデバイスとの相互作用により付与された電荷により偽の電氣的パルスが発生し、メモリ情報 (論理) が反転するシングルイベントアップセット (SEU) 現象に起因することが知られている。

地上における宇宙線の内、主要な成分はミュオン (約 3/4) である。半導体デバイスの微細化・低消費電力化が進むにつれ、半導体デバイスの放射線耐性は低下しており、従来懸念されてきた宇宙線中性子ばかりでなく、宇宙線ミュオンに起因するソフトウェア発生の可能性が指摘され始めている。

そこで、本研究では、J-PARC MLF の MUSE 施設において世界最高強度の正・負ミュオンビームを用いた半導体デバイスの照射実験を行った。実験では、バルクと SOTB 構造の2種類の 65-nm 設計ルール SRAM に低エネルギーミュオン (34~44 MeV/c) を照射し、入射運動量やデバイス印加電圧を変えて、SEU 発生率を測定した。その結果、ミュオンがデバイスの有感領域内に停止する入射運動量領域で、負ミュオンの方が正ミュオンに比べて SEU 発生率が高くなることを実験的に初めて観測することに成功した。PHITS コード[2]を用いたミュオン挙動シミュレーション結果との比較等を通じて、両者の差は、停止位置での負ミュオン捕獲反応により発生する二次軽イオン (陽子やヘリウム) と反跳核による局所的な電荷付与が、ミュオン自身の直接電離による電荷付与に比べて十分大きいことに起因していることを明らかにした。

[1] 例えば、J.L. Austran and D. Munteanu, “Soft Errors”, CRC Press (2015)

[2] T. Sato et al., J. Nucl. Sci. Technol. 50:9, 913-923 (2013).

量子ビームを用いた転位キャラクタリゼーションに基づく 材料強度特性の理解

Study of mechanical properties based on dislocation characterization via quantum beam

佐藤成男¹、黒田あす美¹、林桃希¹、小貫祐介²
ステファヌス ハルヨ³、友田陽⁴、鈴木茂⁵

1 茨城大理工、2 茨城大フロンティア、3 JAEA、4 NIMS、5 東北大多元研

鉄鋼を始めとする多くの金属材料の強度特性に、そのマイクロ組織内の結晶欠陥：転位が密接に相関する。塑性変形に伴い転位は増殖し、その際、加工硬化が転位密度の平方根に比例して進むことが知られている。X線や中性子回折に現れる回折ピークの形状(ラインプロファイル)には結晶のマイクロひずみの情報が含まれており、特に塑性変形した金属中のマイクロひずみは転位に起因する。近年、ラインプロファイルと転位によるマイクロひずみを定量的に取り扱う理論が進展し、汎用的に転位密度や転位間の相互作用の情報を得ることが可能になった。特に、中性子回折を用いることで変形中の転位増殖、転位運動を評価することが可能となり、金属組織解析の分野で注目されている。

オーステナイト鋼(SUS316L)について、J-PARC MLFのBL19(匠)にて引張変形中に観測された回折パターンの変化を図1に示す。変形に伴い回折ピークの半価幅が大きくなり、転位によるマイクロひずみの増加が示唆される。回折パターンに対し、理論ラインプロファイルのフィッティングから転位密度の情報を得られる。図2は図1測定時の真応力—真ひずみ線図であるが、求められた転位密度から加工硬化量を再現できることを確認できる。

転位による加工硬化の理論式には、いくつかのパラメータが含まれているが、本手法で転位を定量化することにより、結晶系による転位間の相互作用の違いがもたらす加工硬化への影響が明らかになりつつある。一方で、ラインプロファイル解析から求められる結晶子と転位の関係、また、それらパラメータと実際の転位の空間分布の検証は必ずしも検証が進んでいない。上記結果の解説と共にこれらの検証を進めた結果について報告する。

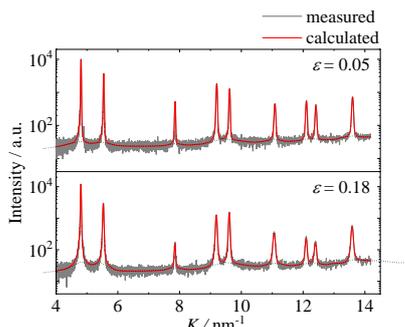


図1 SUS316L材の真ひずみ0.05、0.18における回折パターン。

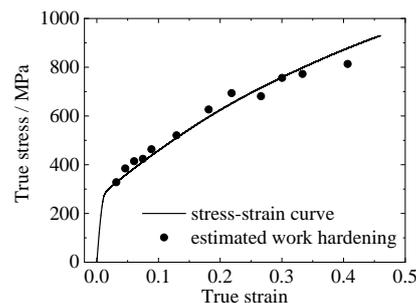


図2 SUS316L材の真応力—真ひずみ線図と転位密度から求められた加工硬化量。

(B1-1)

量子スピン系の物理 – 物質創成の立場から Physics of Quantum Spin Systems from the Viewpoint of Material Development

田中秀数

東京工業大学理学院物理学系

対称性の破れや分子場のように、古くからスピン系は物理学の重要な概念形成の舞台になっている。一昨年のノーベル物理学賞の対象となった Berezinskii-Kosterlitz-Thouless 転移は 2 次元強磁性 XY 模型を念頭に構築された理論であり、Haldane 相は整数スピンの反強磁性体鎖を扱った理論である。今後もスピン系に端を発した新概念が生まれていくと信じている。顕著な量子多体効果を示すスピン系は量子スピン系と呼ばれていて、その量子多体効果は磁性研究の中心課題である。本講演では、基底状態が一重項状態のスピン系における量子相転移と Higgs モード、及びフラストレーションの強い量子スピン系における分数スピン励起を中心に中性子散乱の役割について、物質開拓の立場からお話をしたい。

2つのスピンが強く反強磁性的に結合してダイマーを形成し、それがダイマー間相互作用で結合したスピンドイマー系や大きな容易面型単イオン異方性をもつ系の基底状態は励起ギャップを持つスピン一重項状態になる。このような系に圧力を加えると、ギャップが潰れて秩序状態へ相転移を起こす場合がある。そのような圧力誘起量子相転移では、臨界圧力(量子臨界点)で励起モードの再構成が起こる。すなわち、ギャップのある縮退した三重項(二重項)励起は位相モードと振幅モードに再構成される。この位相モードは南部・ゴールドストーンモードに振幅モードは Higgs モードに対応する[1]。これは一見異なる磁性と素粒子論に共通の物理があることを示すもので、物理現象の普遍性を象徴している。この Higgs モードは中性子散乱で励起できるモードである。

スピン $1/2$ の三角格子や籠目格子 Heisenberg 反強磁性体に代表されるフラストレーションの強い量子スピン系では、フラストレーションと量子ゆらぎの相乗効果で生ずるスピン液体と呼ばれる秩序のない基底状態が注目されている。一般の磁性体での励起はマグノンと呼ばれる全スピンの変化が 1 の励起であるが、スピン液体に特徴的な励起は全スピンの変化が $1/2$ の励起である分数スピン励起である。スピン $1/2$ の三角格子反強磁性体の基底状態はスピン液体ではなく、 120° 構造をもつ秩序状態になることが知られているが、マグノン励起のエネルギーは大きな量子再規格化を受ける。そして、最も特徴的なことは大きな散乱強度をもち、高エネルギーまで続く連続励起が現れることである[2]。この連続励起は基底状態が秩序状態であっても、分数スピン励起が起こることを強く示唆する現象と考えられる。

[1] D. Pekker and C. M. Varma, *Annu. Rev. Condense. Matter Phys.* **6**, 269 (2015).

[2] S. Ito et al., *Nat. Commun.* **8**, 235 (2017).

幾何学的フラストレーション系物質におけるエキゾチックな 磁気基底状態

Exotic magnetic ground state of kagome lattice antiferromagnet $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$

岡部博孝^{A,B}, 竹下聡史^A, 平石雅俊^A, 幸田章宏^{A,B}, 小嶋健児^{A,B},
門野良典^{A,B}, 飯田一樹^C, 石井祐人^D, 小田研^D, 吉田紘行^D
KEK 物構研^A, 総研大^B, CROSS^C, 北大理^C

カゴメ格子反強磁性体 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ ($S = 3/2$) は、高磁場下において $1/9$ 磁化プラトーを示す物質として近年注目を集めている[1,2]. 我々は、中性子回折法およびミュオンスピン回転・緩和法(μSR)により、本物質の磁気基底状態が、長距離磁気秩序およびスピン液体的なゆらぎが共存するエキゾチックな状態であることを突き止めた.

Fig.1(a)は絶対温度 $T = 1.65$ Kで測定した $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ のタイムスペクトルの縦磁場依存性 ($H = 0 \sim 5$ kG) である. 縦磁場が増加するにつれて、ミュオンスピンの偏極は徐々に回復するが、依然として緩和が残っている様子が示されている. 図中の実線は、指数関数、拡張型指数関数および定数の和 ($A(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) + A_2 \exp[-(\lambda_2 t)^\beta] + A_c$) でフィッティングをした結果である. いずれも実験結果を良く再現しており、 $T = 0.022 \sim 1.65$ K の温度範囲において、静的スピン成分 (A_1, A_c) と動的スピン成分 (A_2) が共存した磁気状態であることが判明した.

Fig.1(b)は本実験から導かれた $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ 磁気基底状態(予想図)である. ピンクの影をつけたスピン(磁気秩序化)の周囲を、激しく揺らいだスピンがとり囲んでいる様子を示している. 赤および青の円はミュオンストップサイトを示し、これらに停止したミュオンは、静的(長距離秩序)もしくは動的(スピンゆらぎ)な局所磁場を感じる. このエキゾチックな磁気基底状態は、一種のスピン液体ともいえる状態であり、高磁場下の $1/9$ 磁化プラトーの出現にも関わりを持つと予想される.

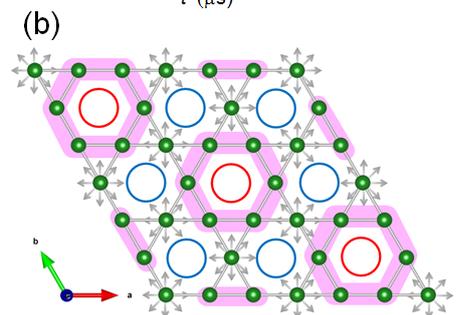
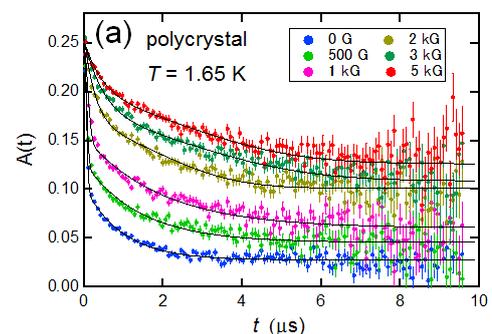


Fig.1(a) $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の縦磁場下における μSR タイムスペクトル. (b) $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の磁気基底状態(予想図).

[1] 石井裕人, 他, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (18aCG-7)

[2] 石井裕人, 他, 日本物理学会 2016 年秋季大会 (16aAG-10)

(B1-3)

スピン軌道結合モット絶縁体における量子スピン液体 Quantum Spin Liquids in Spin-Orbit Coupled Mott Insulators

求 幸年 東大院工

物質中を運動する電子に働く相対論的効果であるスピン軌道結合は、電子がもつスピンの自由度と軌道運動を結びつけることで、新規な量子状態をもたらす。その典型的な例は、トポロジカル絶縁体に代表される非自明なバンドトポロジーをもった新しい量子状態である。最近は、こうしたトポロジカルな状態に対する電子相関の効果が注目を集めている。そこでは例えば、スピン軌道結合と電子相関の協調効果により、スピン軌道モット絶縁体と呼ばれる新しい状態が形成され、新規な磁性が現れることが期待されている。

本講演では、こうしたスピン軌道モット絶縁体を示す新規な磁性のうち、キタエフ型と呼ばれる異方的な交換相互作用がもたらす新しい量子スピン液体状態に関する最近の進展を概観する。スピン軌道モット絶縁体状態の形成機構とそこで生じる有効交換相互作用を説明し、ひとつの理想的な場合としてキタエフ模型と呼ばれる量子スピン模型を導入する。キタエフ模型は、基底状態が厳密に量子スピン液体となることが知られている。そのため、これを起点とした理論・実験研究が急速に進展している。現在までに見出されている候補物質における実験結果と理論計算の比較を通じて、この量子スピン液体に関する研究の現状と今後の方向性を議論する。

(C1-1)

水素結合型強誘電体クロコン酸結晶における 光誘起超高速分極反転

Photoinduced Ultrafast Polarization Inversion in Croconic Acid Crystal as a Hydrogen-bonding Type Ferroelectric Material

KEK 物溝研 岩野 薫

単一分子 ($C_5O_5H_2$) からなる水素結合型強誘電体クロコン酸結晶は、大きな自発分極値や高い転移温度などから近年関心を集めている[1]。最近、実験グループによって可視光励起が1光子あたり最大15クロコン酸分子程度という比較的高い効率でその強誘電分極を反転させる事が見出された[2]。その際用いた可視光は、3 eV 程度であり、これは分子内の $\pi-\pi^*$ 励起に対応している[3]。この電子励起は、それ自体分子内の電子分極を反転させる効果があり、またさらにそれによって生じる分子内の電荷アンバランスが周囲のプロトン移動や5員環骨格変形を促すというメカニズムを提案し理論的に確かめた[2]。

光誘起現象としては上記の可視光励起の他にテラヘルツ光励起も最近注目されており、そのような研究の進展を睨んで、クロコン酸結晶のIRスペクトルの計算も行っている。測定結果と比較すると、ピーク位置はほぼ一致するが、測定の方がピーク幅がはるかに大きい幾つかのピークが存在する。本講演ではその考えられる原因についてもお話ししたい。

[1] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovanetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, *Nature (London)* 463, 789 (2010).

[2] K. Iwano, Y. Shimo, T. Miyamoto, D. Hata, M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* 118, 107404 (2017).

[3] R. Sawada, H. Uemura, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, Y. Shimo, S. Horiuchi, and H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* 102, 162901 (2013).

(C1-2)

Cracking the atomic mystery of perovskite solar cell materials with neutron scattering

Bing Li¹, Yukinobu Kawakita¹, Yucheng Liu², Mingchao Wang³, Masato Matsuura⁴, Kaoru Shibata¹, Seiko Ohira-Kawamura¹, Takeshi Yamada⁴, Shangchao Lin³, Kenji Nakajima¹ & Shengzhong (Frank) Liu^{2,5}

¹*Japan Proton Accelerator Research Complex, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan.*

²*Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, National Ministry of Education, Institute for Advanced Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, P. R. China.*

³*Department of Mechanical Engineering, Materials Science and Engineering Program, FAMU-FSU College of Engineering, Florida State University, Tallahassee, FL 32310, USA.*

⁴*Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan.*

⁵*Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, P. R. China.*

Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ exhibits outstanding photovoltaic performances, but the understanding of the atomic motions remains inadequate even though they take a fundamental role in transport properties. Here, we present a complete atomic dynamic picture consisting of molecular jumping rotational modes and phonons, which is established by carrying out high-resolution time-of-flight quasi-elastic and inelastic neutron scattering measurements in a wide energy window ranging from 0.0036 to 54 meV on a large single crystal sample, respectively. The ultrafast orientational disorder of molecular dipoles, activated at ~ 165 K, acts as an additional scattering source for optical phonons as well as for charge carriers. It is revealed that acoustic phonons dominate the thermal transport, rather than optical phonons due to sub-picosecond lifetimes. These microscopic insights provide a solid standing point, on which perovskite solar cells can be understood more accurately and their performances are perhaps further optimized.

ガラスの基本単位であるオルトケイ酸の単結晶構造解析 Single crystal structural analysis of orthosilicic acid, basic unit of glass

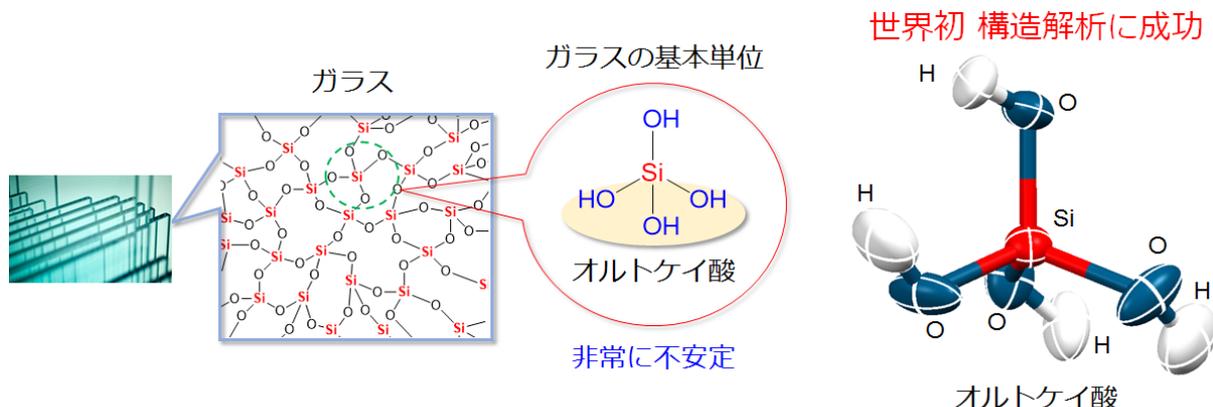
五十嵐正安¹、松本朋浩¹、八木橋不二夫¹、大原高志²、花島隆泰³、中尾朗子³、茂吉武人³、佐藤一彦¹、島田茂¹

1 産総研触媒化学融合研究センター、2 日本原子力研究開発機構、3 総合科学研究機構

無機ケイ素化合物(ガラス、シリカ、ゼオライト等)や有機ケイ素化合物(シリコーン等)の基本単位であるオルトケイ酸($\text{Si}(\text{OH})_4$)は、テトラアルコキシシラン($\text{Si}(\text{OR})_4$)や四塩化ケイ素(SiCl_4)の加水分解行程において中間体として発生するが、極めて不安定であり単離された例は皆無である。これまでにない機能や高い性能を有するケイ素材料を製造するために、“真の前駆体”であるオルトケイ酸の安定な合成と単離が求められてきた。

一方、自然界には石などから溶出したごく低濃度のオルトケイ酸が存在しており、動植物は天然のオルトケイ酸を吸収し、組織の一部として蓄積している。動植物がオルトケイ酸を取り込むメカニズムの詳細を明らかにするためにも、オルトケイ酸の詳細な分子構造の解明が求められてきた。

オルトケイ酸を安定に合成することを目的とし、無水条件による合成法の開発を検討した。Pd/C 触媒存在下、ベンジル保護基を有するケイ素化合物を水素化分解することで、オルトケイ酸を安定に合成し、粉体化することに成功した。さらに、中性子結晶構造解析により、その詳細な構造を世界で初めて明らかにすることに成功した。同様の反応によりオルトケイ酸の2量体、環状3量体、環状4量体の合成に成功し、X線結晶構造解析によってそれらの構造を明らかにした。



この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。

1) Igarashi, M., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Yamashita, H., Ohhara, T., Hanashima, T., Nakao, A., Moyoshi, T., Sato, K. & Shimada, S. *Nat. Commun.* 8, 140 (2017).

XAFS で見えたアンモニア合成触媒 Ru/Ca(NH₂)₂, Ru/Ca₂NH の Ru-N 結合とそのアンカー効果 Ru-N bond and its anchoring effect of NH₃ synthesis catalysts, Ru/Ca(NH₂)₂ and Ru/Ca₂NH, observed by XAFS

○阿部 仁^{1,2,3}, 丹羽尉博¹, 北野政明⁴, 井上泰徳⁵, 笹瀬雅人⁴, 中尾琢哉⁵,
多田朋史⁴, 横山壽治^{3,4}, 原 亨和^{3,5}, 細野秀雄^{3,4,5}

¹KEK 物構研, ²総研大, ³JST-ACCEL, ⁴東工大元素, ⁵東工大フロンティア

アンモニア(NH₃)合成に高活性を示す触媒として、無機エレクトライド [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)[1]を担体に用いた Ru 触媒が報告された[2]。さらに高い活性を示す Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒[3]や 2 次元エレクトライド Ca₂N を出発物質に用いた Ru/Ca₂NH 触媒が開発されてきた[4]。これらの触媒の局所構造を調べるため、XAFS(X 線吸収微細構造)実験を行った。Ca₂NH と同様に Ca, N, H からなる CaNH を担体に用いた Ru/CaNH 触媒も比較検討に用いた。

Ru(10wt%)/Ca(NH₂)₂ 触媒の Ru 粒子は~2 nm と小さく、反応後も肥大化が見られない。この触媒で、Ru と Ca(NH₂)₂ 担体中の N との間の Ru-N 結合の形成を見出した。Ru-N 結合がアンカーとして働き凝集を防いだと考えられる[3]。

Ru/Ca₂NH 触媒の NH₃ 合成活性は Ru/CaNH 触媒より一桁以上高い。担持量 0.1wt%のこれらの触媒で、両者の Ru の局所構造を調べた。高活性な Ru/Ca₂NH には触媒粒子の Ru と Ca₂NH 担体中の N との間の Ru-N 結合が明瞭に見られた[5]。一方、Ru/CaNH には Ru-N 結合は認められなかった。

以上のように、高活性な Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒と Ru/Ca₂NH 触媒では、触媒粒子の Ru と担体中の N との間に Ru-N 結合が形成されていることがわかった。この Ru-N 結合のアンカー効果によって Ru 粒子が担体に固定され、凝集が防がれ、NH₃ 合成活性の維持が実現していると考えられる。

[1] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **301**, 626 (2003).

[2] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.* **4**, 934 (2012).

[3] Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *ACS Catal.* **6**, 7577 (2016).

[4] M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Chem. Sci.* **7**, 4036 (2016).

[5] H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, T. Nakao, T. Tada, T. Yokoyama, M. Hara, and H. Hosono, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20900 (2017).

機械学習による量子ビーム実験の高効率化

Optimization of the design of quantum beam experiments using machine learning

小野寛太
KEK-物構研

近年大きな期待が寄せられているマテリアルズインフォマティクスにおいて、データ駆動による材料探索を加速し、新材料の発見や材料に関する知識獲得につなげるためには、実験データの生成、蓄積、活用の各フェーズにおいて効果的かつ効率的な手法を確立することが不可欠である。その中でも材料評価は最も重要な要素の1つであり、放射光や中性子などの量子ビームを用いた材料評価を高精度化・高効率化することは材料開発の加速に効果的である。しかしながら、従来の量子ビームを用いた材料評価のための計測実験では、計測データの精度や計測時間の最適化の方法が確立されていないため、実験方法や解析結果が人に依存してしまうという問題があり、これらの問題により、材料評価の高効率化が実現していなかった。近年の機械学習技術の進展により、量子ビーム計測・解析においても機械学習をはじめとした情報科学を活用することで、飛躍的な高効率化が可能になった。

1. 機械学習によるX線スペクトル計測の効率化 [1]

量子ビーム計測の高効率化においては、過去の計測結果に基づき次に計測すべきポイントを決定することが重要である。われわれはガウス過程を用いた機械学習手法により、計測中に能動的に次の最適な計測ポイントを決定する adaptive design of experiment という実験計画法を提案した。本手法によりX線スペクトル計測を従来の5倍以上に高速化することが可能となった。

2. 機械学習による散乱実験の効率化

中性子散乱実験をはじめとする散乱実験では十分な計測カウントを得るために長時間の実験が必要となることが多い。そこでわれわれはカーネル法を用いた離散データからの連続関数の予測、二次元検出器の特性を活用した手法による低カウントデータからの高精度での情報抽出を行なった。本手法により、中性子小角散乱実験において、従来の20分の1の計測時間で同等の精度の情報を抽出することに成功した。

「PF 及び SAXS の自動化状況と将来計画」 PF タンパク質結晶構造解析ビームラインでの全自動測定システム

Fully automated data collection system of the macromolecular crystallography beamlines at the Photon Factory

山田悠介・KEK IMSS SBRC

Photon Factory にある 5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインでは回折実験の高度化や高効率化を進めている。その中でも回折データ測定の全自動化は重要な開発項目として位置づけられている。回折データの全自動測定では結晶交換ロボットを用いた試料交換から、画像認識と X 線スキャンを用いた試料のセンタリングと回折像の評価、そしてデータセット収集までを人の手を介さずに行う。さらには、得られたデータセットは自動的に解析クラスタによって処理され、後の構造解析に必要な回折強度リストとともに、得られた統計値からデータセットの精度までを評価することができる。そして現在は構造解析の自動化まで取り組んでいる。

2018 年 5 月の運転からは、この全自動測定システムを用いた新しいビームライン利用制度を開始するが、これをきっかけにより効率的な実験スタイルを提案していきたい。

SAXS の自動化状況と将来計画 Future Prospects and Current Status for Automatic Measurement and Analysis in SAXS

清水伸隆・KEK-PF

X 線小角散乱 (SAXS) は、生命科学から材料科学まで幅広い分野で構造解析に活用される分野である。生命科学では、特に生体高分子の X 線溶液散乱 (BioSAXS) が近年活発に利用されるようになってきている。そのため新規参入のユーザーも多く、PF では初心者でも測定や解析を容易に行える様に使いやすいソフトウェアを開発し提供している。一方、材料科学に関しては、測定の効率化・全自動化に重きをおいたハード・ソフトの開発を行っている。例えば、測定エネルギーを変調しながら試料に関係する複数の自動ステージを変動させ、さらに複数の検出器も同期制御しながら全自動測定を行うシステムなども整備されている。発表では、現在の開発状況を紹介しつつ、今後の手法の発展と共に必要となるであろうハード・ソフト面からの自動化開発計画に関して紹介する。

(A2-2)

PF XAFS ビームラインにおける自動化と将来展望 Automation in PF-XAFS beamline

仁谷浩明

KEK-PF、総研大高エネルギー加速器科学研究科

現在 PF および PF-AR には(硬 X 線)XAFS 専用ステーションが 6 つあり、そのどれもがほぼ 100%の稼働率となっている。XAFS 実験はさまざまな分野への応用が進んでおり、それゆえに実験の内容によっては大きく実験ハッチ内の測定システムを変更しないといけない場合も多い。そのためすべての実験に対応可能な自動測定システムは大がかりとなり、製作コストや運用コストの面で現実的ではない。そこで、物質化学グループでは、各実験ステーションに特徴付けを行い、手法の似通った実験グループを特定の実験ステーションにあつめ、それぞれにおいて自動測定システムを構築することとした。現在、BL-9A においては主に触媒研究をターゲットにした自動ガス処理システムが導入されており、数種類のガスの自動混合および流量制御と電気炉を組み合わせた実験が可能である。また、BL-12Cにおいては標準的な透過法・蛍光法実験に特化したハイスループット実験をターゲットとしており、100 連装自動試料交換装置とフルリモートコントロールの X 線測定系を軸としたシステムが構築されている。これらの自動測定システムは主に民間企業課題での利用を想定したものであり、実験のために PF に来所する人数の削減や、深夜時間帯での無人実験での利用を想定している。一方で、他の施設で運用されているようなメールインサービスはまだ PF の XAFS 分野では整備されておらず、自動測定システムの本格運用は、来年度から開始予定の試行運用からとなる。今後の展開としては、測定データのその場解析がメインとなると予測している。現在 PF では1ヶ月あたり約 10000 回の XAFS スペクトルが測定されているが、このうち実際に解析されているものは一部であると考えられる。解析までが自動化されることにより、これまで見逃されていた重要な知見が発見される可能性もあり、是非とも実現させたい。しかしながら、XAFS 解析法(測定もそうであるが)は、国際的な標準化がなされておらず、自動解析を行う上での問題となっている。そのためまずは、測定法、データ形式、解析法の標準化を何とかすることが直近の課題である。

(A2-3)

自動化によって失われたものは？ What did we lose by automation in protein crystallography?

中川敦史
阪大-蛋白研

放射光の発達と時期を同じくして蛋白質結晶学は目覚ましく進歩してきた。Protein Data Bank への登録数は、放射光の利用が始まった 1980 年代には年間わずか数 10 件程度であったが、2017 年には年間 10000 件を超えるまでになっている。蛋白質結晶学の進歩は、放射光の発展だけでなく、遺伝子組換え技術やコンピュータの進歩、あるいは結晶化技術の蓄積など、様々な技術がほぼ同時期に急激に進歩したことによるものである。特に放射光を利用した回折強度データ収集からデータ処理、構造解析計算に至るいわゆる「結晶学」の進歩は、「結晶学」という学問を「結晶構造解析」という技術に変えてきたと言える。そのような進歩の中で、様々なステップが自動化され、「結晶学」を知らなくても、「ボタンを押すだけで構造解析」を行うことができる時代となっている。自動化を含む結晶学のこのような技術の進歩なしには、現在の構造生物学の発展はありえなかったことは言うまでもない。演者が蛋白質結晶学を学び始めた 1980 年代半ばでも、ミオグロビン／ヘモグロビンの構造解析に成功してから 20 年以上経過していたにも関わらず、例えば構造解析のプログラムで扱える空間群が限られていて、それまでに解析された蛋白質結晶には見られなかった空間群の結晶が得られた場合に、プログラムを修正したり新たなサブルーチンを追加したりしなければならないなどということは普通に見られた。

「自動化」が進み、ほとんどの場合「ボタンを押すだけで構造解析」を行うことができる現在では、データ処理や解析のプログラムの中身を見る機会はほとんどないであろう。このような「ブラックボックス化」は、他の研究分野にも見られることであり、多くの研究分野で測定装置や解析ソフトを自作することもほとんどなく研究を進めることができるようになってきている。

しかし、蛋白質結晶学のすべての過程で「完全全自動化」が完成している訳ではなく、まだまだ解決しなければならない問題も多く、開発の余地が残っている。「結晶構造解析の自動化」が進むことで、これら諸問題を解決していくために必要な「結晶学」の知識を得る機会が減り、また「結晶学」を専門とする若手研究者の活躍の場が減ってきている現状をいかにして解決いくかが喫緊の問題であると考えている。

自動化によって得られたものは？

胡桃坂仁志
早稲田大学理工学術院

X線結晶構造解析において、高分解能なデータセットを取得するためには、単結晶を得てから様々な条件のスクリーニング(pH、塩濃度、沈殿剤の種類/濃度、金属イオン、温度、抗凍結剤、脱水処理など)行う必要がある。通常、1回のビームタイムあたり50-150個程度の結晶の品質を評価している。

我々は、放射光施設の高速な結晶交換ロボットや、高度化した検出器による高速データ収集及び自動回折データ処理システムを利用することで、多数の結晶の品質を効率よくスクリーニングしている。結晶のマウントからデータ収集までを、完全自動化システムを利用して行うことで、8時間のビームタイムあたり検討できる結晶の数を150個程度まで向上させ、効率よく結晶の品質評価を行うことができている。

自動回折データ処理システムは、結晶の品質をスクリーニングするだけでなく、広汎な利用が可能である。例えば一つの結晶で立体構造の決定に十分な回折データを取得できない場合でも、複数の結晶から得られたデータセットをマージすることで、立体構造の決定や異常散乱原子座標の取得が可能となった。自動回折データ処理システムの導入及び高速データ収集によって、1回のビームタイムで得られるデータセット数が増大したため、本アプローチは一般ユーザーが十分利用できる技術となったと考えられる。本パラレルセッションでは放射光施設での自動化ロボットと自動解析システムについて、我々の利用例を紹介する。

(B2-1)

スピネル型酸化物 MnV_2O_4 における
スピン-軌道混成励起波の観測
Spin-Orbital Correlated Dynamics in the Spinel-type
Vanadium Oxide MnV_2O_4

松浦慧介¹、佐賀山基²、上原周³、新居陽一⁴、梶本亮一⁵、
蒲澤和也⁶、池内和彦⁶、Sungdae Ji⁶、石川大介⁷、A. Q. R. Baron⁷、
阿部伸行¹、近江毅志¹、徳永祐介¹、有馬孝尚¹
東大新領域¹、KEK 物構研²、東大工³、東大総合文化⁴、
J-PARC センター⁵、CROSS 東海⁶、理研播磨⁷

強相関電子物質の性質は電荷、スピン、軌道、格子といった固体内自由度の観点から理解される。強相関電子物質の特徴の一つは、各自由度が非対角に結合した物性応答の発現にある。したがって、マグノンやフォノンといった単一自由度の集団励起だけではなく、複数自由度が結合した集団励起が物性応答に寄与すると考えられる。本研究では、特にスピン及び軌道の自由度の結合に注目し、スピン軌道混成励起波の観測を目的として、 MnV_2O_4 における動的構造を調べた。 MnV_2O_4 では、 d 軌道の配子場分裂のために、 V^{3+} イオン($3d^2$)の t_{2g} 軌道に軌道自由度が存在する。 $T_0=53$ K において、 V^{3+} サイトでの軌道秩序に伴い、正方晶歪みが生じる。このとき、同時にノンコリニアなフェリ磁性秩序が生じる。

まず、J-PARC の 4SEASONS において中性子非弾性散乱実験を行った。その結果、10-20 meV のエネルギー領域において、先行研究[1]では報告のなかった磁気励起の観測に成功した。そこで、線形スピン波解析により、マグノンモードの同定を行った。ほとんどの磁気散乱は、マグノンモードとして同定できた。一方で、従来 V^{3+} のマグノンモードと認識されてきた 22 meV 付近の磁気励起は説明できないことが分かった。

さらに、この励起の起源を探るために、SPring-8 の BL43LXU を用いて、非共鳴 X 線非弾性散乱実験を行った。 $[hh0]$ 方向に伝搬する縦波フォノンおよび横波フォノンの測定を行い、シェルモデルによる格子振動の計算結果と実験結果を比較した。フォノンの分散関係およびフォノンによる中性子非弾性散乱強度の計算結果を中性子の実験結果と比べたところ、22 meV 付近の磁気散乱はフォノン散乱では説明できないことが分かった。以上の結果から、中性子非弾性散乱実験で観測された 22 meV の散乱はスピン軌道混成励起波であると提案した。

[1] J.-H. Chung *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 054412 (2008)

[2] K. Matsuura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 017201 (2017)

(B2-2)

カイラル磁性絶縁体 Cu_2OSeO_3 における
磁気スキルミオンの中性子小角散乱
Small angle neutron scattering from skyrmion
lattices in the chiral insulating magnet Cu_2OSeO_3

南部雄亮
東北大金研

幾何学的に安定なスピンの渦構造の例として磁気スキルミオン格子が注目を集めている。磁気スキルミオンは基礎物理の観点から、また次世代の磁気記憶媒体や情報処理装置など技術的応用に繋がる可能性から盛んに研究されている。スキルミオンを発現する物質は B20 合金 (MnSi , $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, FeGe , $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$) や $\text{Co}_8\text{Zn}_8\text{Mn}_4$ 、 GaV_4S_8 などが知られており、その観察は中性子小角散乱やローレンツ透過電子顕微鏡により逆・実空間においてなされる。

絶縁体であるカイラル磁性体 Cu_2OSeO_3 においても同様のスキルミオン格子が実現していることが報告され、マルチフェロ的な性質から電気磁気効果の観点においても注目されている [1]。また、詳細な磁場-温度相図の探索を通して、この物質のスキルミオンには互いに 30° 回転の関係がある $\text{SkX}(1)$ と $\text{SkX}(2)$ の二つの相が存在することが分かった [2]。絶縁体のみに見られる二種類のスキルミオン相は、その形成過程やダイナミクスなど解明すべき点が残されている。また、電気磁気効果を通してスキルミオンを外場で操作できればエネルギー損失のない情報素子を実現できる。この観点からも外場によるスキルミオンの操作に興味を持たれる。

我々は、J-PARC/MLF の中性子小角散乱装置 BL15 TAIKAN を用いて Cu_2OSeO_3 における磁気スキルミオン格子について研究を行ってきた。スキルミオン格子のダイナミクスに対する知見は不可欠な情報であり、 $\text{SkX}(1)$ と $\text{SkX}(2)$ に対する異なる漸近手順を試し、その熱力学安定性を調べた [3,4]。また、スキルミオンの外場操作を目指して、 $\text{SkX}(1)$ と $\text{SkX}(2)$ に対する電場効果を調べた。偏極中性子を用いた測定では、今まで報告されていなかった新しい低温相を発見した。

本講演では上記の結果について報告する。なお、本研究は Johannes D. Reim、牧野晃也、東大樹、奥山大輔、佐藤卓（東北大多元研）、大石一城 (GROSS)、関真一郎、十倉好紀（理研）の各氏との共同研究に基づく。

[1] S. Seki *et al.*, *Science* **336**, 198 (2012).

[2] S. Seki *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 220406(R) (2012).

[3] K. Makino *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 134412 (2017).

[4] J. D. Reim *et al.*, *J. Phys. Conf. Series* **828**, 012004 (2017).

(B2-3)

中性子散乱による基底一重項磁性体 CsFeCl₃ の 圧力誘起量子相転移の研究

Neutron Scattering Study on Pressure-induced Quantum Phase Transition in Singlet Ground State Magnet CsFeCl₃

林田翔平¹、萩原雅人²、松本正茂³、栗田伸之⁴、田中秀数⁴、上床美也¹、
伊藤晋一²、左右田稔⁵、Tao Hong⁶、Oksana Zaharko⁷、益田隆嗣¹

1 東大物性研、2 KEK、3 静岡大理、4 東工大院理、5 理研、6 ORNL、7 PSI

量子的な揺らぎが起源となる量子相転移は、新規な物性を示す舞台として盛んに研究が行われている。特に量子スピン系は理論と実験の相性が良いため、様々な物質で量子相転移の研究が報告されている。本研究では、強い容易面型の単イオン異方性をもつ $S=1$ の反強磁性体を扱う。この系は、単イオン異方性とスピン間相互作用との競合によって量子相転移を起こし、秩序相ではスピンの縦揺らぎなどの興味深い現象が期待されている[1]。我々は、このモデル物質として CsFeCl₃ に注目している。CsFeCl₃ では、磁性イオン Fe²⁺ が結晶場とスピン軌道相互作用によって低温で擬スピン $s=1$ で記述され、強い容易面型異方性 $D(s^z)^2$ によって、基底状態として $s^z=0$ の一重項状態が実現している[2]。最近、圧力下の磁化率測定から臨界圧力 $P_c \sim 0.9$ GPa 以上で磁気秩序が現れることが報告された[3]。したがって、この圧力誘起の量子相転移における磁気状態に興味を持たれる。

我々は、CsFeCl₃ の圧力誘起量子相転移について調べるために圧力下における中性子回折実験および非弾性中性子散乱実験を行った。中性子回折実験では、圧力下で磁気反射を観測し、秩序相で磁気伝搬ベクトル $(1/3, 1/3, 0)$ をもつ 120 度構造が実現していることがわかった。また、秩序変数の温度依存性から、この系が $U(1) \times Z_2$ の対称性に属することが分かった。非弾性中性子散乱実験では、無秩序相において圧力印加に伴う磁気励起のソフト化を観測した。また、秩序相ではエネルギーギャップをもつ明瞭な磁気分散と、連続励起的なギャップレスなスペクトルを観測した。理論計算との比較から、明瞭な磁気分散はスピンの横揺らぎと縦揺らぎが混成した振動モード (T+L-mode) に対応し、ギャップレスな励起はゴールドストーンモードであることを明らかにした。

[1] M. Matsumoto and M. Koga, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073709 (2007).

[2] H. Yoshizawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 144 (1980).

[3] N. Kurita and H. Tanaka, Phys. Rev. B **94**, 104409 (2016).

XMCD 検出 ESR の開発と応用 Development and Application of XMCD- Detection-ESR

野尻 浩之¹, 松澤 智¹, 小谷佳範², 中村 哲也²
1 東北大金研, 2 SPring8/JASRI

近年磁気デバイスや薄膜における磁性研究の重要性が高まっている。しかし、これらの系において機能発現の起源となる表面や界面における原子層レベルの磁性評価には困難が多い。本研究では、電子スピン共鳴と XMCD を組み合わせた ESR 分光法について報告する。ESR はスピン多重項のゼーマン分裂を利用した磁気共鳴法であるが、近年、高感度化のために、カンチレバーや SQUID 等を利用した磁化検出型 ESR が開発されている。しかし、これらの手法では、数原子層の ESR は不可能であるため、我々は、表面敏感な磁化検出法である X 線磁気円二色性分光 (XMCD) を用いて、高周波 XMCD-ESR 法の開発を行った。

ESR の励起は Gunn 発振器を光源として、空洞共振器法で行い、XMCD 信号は、空洞共振器内に置いた試料に電極を取り付けて、全電子収量法で測定した。周波数は 35 GHz と従来の報告で用いられた X バンドより 3 倍高周波化した。測定系の実証実験の試料としては、Fe の薄膜を用いた。膜に垂直に磁場を加えると反磁場により共鳴磁場が電磁石の発生可能な磁場範囲を越えてしまったため、薄膜を磁場に対して傾けて共鳴磁場を低下させた条件で測定した。

磁場掃引を行ったところ、マイクロ波吸収において、1.05 T 付近にローレンツ波形の強磁性共鳴を観測した。また、L2 吸収端の XMCD 信号を測定では、金属状態の鉄と複数の異なる酸化物のスペクトルの重ね合わせでフィットできるスペクトルを得た。L2 吸収端のピーク位置にエネルギーを固定して、XMCD 信号について、マイクロ波の On/Off による差分測定を行うと、マイクロ波吸収で強磁性共鳴が観測されたのと同じ磁場において、ガウス波形の吸収を観測した。この時、XMCD 信号の変化の符号はマイクロ波吸収による磁化の減少で期待される符号と一致し、比較のために測定した L3 吸収端における測定でも類似出逆符号の信号を検出した。波形は、吸収端によらずガウス型で、線幅はバルクの ESR に比べて 3 倍程度に広がっていた。バルク磁化過程は、酸化していない Fe の特徴を示すため、XMCD スペクトルで見られた酸化物は表面のみで生じていると考えられる。このことは、XMCD-ESR のガウス型波形が信号表面の不均一性によるものであることを示唆する。これらの結果から、今回の測定系により、表面固有の信号観測することに成功したことが確認出来た。

(C2-2)

超伝導検出器による中性子顕微鏡の実現

Toward Neutron Microscopy using Superconducting Detector

石田武和^{A,B}, 山口裕之^A, 三木悠矢^A, 飯澤侑貴^A, 西村和真^A,
 宍戸寛明^{A,B}, Vu The Dang^A, 小嶋健児^C, 鈴木聡^C, 宮嶋茂之^{A,D},
 日高睦夫^E, 及川健一^F, 原田正英^F, 奥隆之^F, 曾山和彦^F, 相澤一也^F,
 小山富男^{A,G}

大阪府大工^A, 大阪府大ナノ拠点研^B, 高エネ研^C, 情報通信研究機構^D,
 産総研^E, J-PARC センター^F, 金研^G

我々は、超伝導中性子検出器の研究[1,2]を発展させ、電流バイアス運動インダクタンス検出器(CB-KID)方式を提唱した[3,4]。Nb 超伝導メアンダ細線に局所的にエネルギーを付与すると、そのエネルギーを使ってクーパー対が破壊されて、運動インダクタンス L_k が局所的に急激に変化すると、バイアス電流の方向に依存した電磁波パルスが発生し、信号が伝搬する。そこから、さらにアイデアを発展させて遅延時間型 CB-KID の構想に至った。

ホットスポットの両側に信号が発生しメアンダ細線の両端へ伝搬していくことを利用して、CB-KID 素子のホットスポットが発生した場所を特定するのに、電極への信号伝搬の到達時間差からX座標とY座標の交点として、検出器上の中性子が当たる場所の特定をすることでイメージングが可能となる。イメージング解析を行うためには、信号の伝搬速度が必要であり、外部から遅延時間型 CB-KID の片方の電極からパルス信号を入力して、他端にパルスが到達する時間を計測して、CB-KID 素子では、温度4K で光速の 25%~30%程度の一定の速度で伝搬することが分かった。

J-PARC のビームライン BL10 にて CB-KID 検出器による中性子照射実験を行った。その結果、この方式では 4 系統の読出し回路しか使わないにもかかわらず、空間分解能の高い中性子イメージングが可能となり、15mmx15mm の視野で百万画素を上回るイメージング性能が出せる可能性があることが分かってきた。

講演では、この研究が中性子顕微鏡の開発につながる可能性を紹介する。

本研究は基盤研究(A) No.23226019、基盤研究(A) No.16H02450、MLF 課題番号 (No.2015A0129, No.2015P0301, No.20160301, No.2017A0011, No.2017B0014) の助成を受けている。

[1] T. Ishida et al., J. Low Temp. Phys., **151**, 1074 (2008).

[2] N. Yoshioka et al., IEEE Trans. App. Supercond., **23**, Art. ID. 2400604 (2013).

[3] H. Shishido et al., Appl. Phys. Lett. **107**, 232601 (2015).

[4] S. Miyajima et al., Nucl. Instrum. Meth. A, **842**, 71–75 (2017).

(C2-3)

エネルギー分析型中性子イメージングによる 稼働条件下での実用製品の直接観察

Direct Observation of Commercial Products under Operating Conditions using Energy-Resolved Neutron Imaging

廣井孝介¹、蘇玉華¹、篠原武尚¹、甲斐哲也¹、及川健一¹、瀬川麻里子¹、
林田洋寿²、松本吉弘²、Joseph Don Parker²、鬼柳善明³

1 原子力機構、2 CROSS、3 名大

中性子イメージング(ラジオグラフィ)は工業製品内部の非破壊検査に広く利用されてきた。近年、中性子透過像のエネルギー依存性を解析することで、対象内部の結晶構造、元素、温度、磁場などの様々な物理/化学情報の分布を可視化するエネルギー分析型中性子イメージングが注目されている。この手法を稼働中の実用製品の観察に応用すれば、従来までシミュレーション等から推測することしかできなかつた動作環境下における電池内部の元素分布やモーター内部の磁場分布等の製品の特性を直接的に観測することが可能になり、計算・設計と比較可能な実測データを取得することで、製品設計の高度化や性能向上に繋がることが期待される。

J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)では世界に先駆け本格的なパルス中性子イメージング専用装置BL22「螺鈿」の運用を開始しており、MLFの大強度パルス中性子を活用したエネルギー分析型中性子イメージング技術の開発とその応用研究を進めている。本発表では「螺鈿」で開発を進めている中性子イメージング手法の原理を紹介するとともに、それを実用製品の測定に適用した実験結果について説明する。

Li イオン2次電池の中性子透過スペクトル測定では、負極材のグラファイトに由来するブラッグエッジが現れる波長の変化から、充電時にLiイオンがグラファイト層間に侵入することで生じるグラファイト面間隔の変化を観測できた。電池の拘束の仕方を変えて充放電を行う劣化試験を行ったところ、充放電時に拘束条件に依存して面間隔分布に差異が生じることが明らかとなり、拘束条件が電池の劣化に与える影響を議論できることが分かった。また、偏極中性子を利用した磁気イメージング測定により、回転中の小型モーターの磁場分布の時間変化を観察することに成功した。モーターの磁場分布は駆動する周波数に依存してその形状が変化しており、シミュレーションから予測される磁場分布との比較から、駆動周波数に依存した磁場分布の変化はモーター固定子部で生じる渦電流損失に由来していることが強く示唆された。

本研究は文部科学省 光・量子融合連携研究開発プログラム「実用製品中の熱、構造、磁気、元素の直接観察による革新エネルギー機器の実現」により実施された。

(C2-4)

**ポジトロニウム負イオンの光脱離実験の新展開
- 形状共鳴の観測とエネルギー可変ポジトロニウムビーム
生成への応用 -**

**New developments of experiments on the
photodetachment of positronium negative ions :
observation of its shape resonance and its
application to energy- tunable positronium beams**

満汐孝治

産業技術総合研究所

電子と陽電子の束縛状態であるポジトロニウム(P_s)に、更に 1 個の電子が結合すると、ポジトロニウム負イオン(P_s^-)が形成される。この P_s^- は、等しい質量の点状粒子のみから構成される 3 体束縛状態であり、その緒性質を調べることで、三体量子計算や束縛系の量子電磁力学を検証することができる。その存在は 1946 年に予言され、1981 年に陽電子を炭素薄膜に打ち込む、ビームフォイル法を用いて実験的に観測されたが、生成できる効率が極めて低く、自己対消滅の寿命(479 ps)が短いために、実験の進展がほとんどなかった。

近年、我々は、アルカリ金属を蒸着したタングステン表面に陽電子を打ち込むと、従来法を 2 桁も上回る効率で P_s^- が放出される現象を発見した[1]。その後、KEK IMSS 低速陽電子実験施設(SPF)において装置を開発し、この手法で作り出した高強度 P_s^- ビームに赤外レーザー光を照射することで、 P_s^- の電子光脱離を実証している[2]。

本研究では、波長可変色素レーザーを導入して近紫外域における P_s^- の分光実験に取り組み、光脱離過程に含まれる形状共鳴を観測することに成功した[3]。観測された共鳴線のエネルギーや幅は、既存の量子三体計算とよく一致することが確認できた。また、 P_s^- の光脱離を利用すると、エネルギー可変 P_s ビームを生成することができる[4]。今後、この P_s ビームを活用して、 P_s のコヒーレント共鳴励起や原子分子散乱実験、 P_s の表面回折実験等の新たな研究を計画している。

[1] Y. Nagashima, Phys. Rep. 545, 95–123 (2014).

[2] K. Michishio et al., Phys. Rev. Lett. 106, 153401 (2011).

[3] K. Michishio et al., Nature Commun. 7, 11060 (2016).

[4] K. Michishio et al., Appl. Phys. Lett. 100, 254102 (2012).

(D2-1)

水膨潤高分子膜の凝集状態と摩擦特性 Aggregation States and Frictional Properties for Water-Swollen Polymer Films

織田ゆかり¹、川口大輔²、松野寿生¹、山田悟史³、田中敬二¹

¹ 九大院工、² 九大分子国際教育セ、高エネ研

材料界面はその内部と比較してエネルギー状態が異なっている。このため、界面に存在する分子鎖の凝集状態やダイナミクスは、三次元バルク試料を用いて蓄積されてきた構造・物性の知見に基づき、予測することは困難である。したがって、界面を生かした高分子材料・デバイスの設計指針を確立するためには、界面に存在する分子鎖の振舞いを直接評価し、理解する必要がある。近年、我々は、室温で水溶性のポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル)に架橋点を導入しその密度を変化させることで、水中で安定かつ膨潤挙動を制御したハイドロゲル(c-MrV) 薄膜を調製できた。この薄膜は血小板の粘着と活性化を効果的に抑制すること、また、その程度は膜表面のレオロジー特性と相関があることを明らかにしている。このような特性を示すハイドロゲル薄膜の水界面における凝集状態と摩擦特性は、材料の設計指針を得る上で興味深く有用である。本研究では、中性子反射率(NR)測定に基づき水界面におけるc-MrV薄膜の分子鎖凝集状態を評価し、摩擦特性との相関について検討した。

試料として、架橋密度の異なる2種類のc-MrV(c-MrV-33 および-50)薄膜を用いた。図1は重水中において平衡膨潤状態に到達させたc-MrV-33 および c-MrV-50 薄膜のNR曲線および散乱長密度(b/V)プロファイルである。平衡膨潤状態と乾燥状態の膜厚の比から求めたc-MrV-33 およびc-MrV-50 薄膜の膨潤率は1.47 および1.24であった。解析からc-MrV薄膜における膜厚方向の密度分布は不均一であり、特に、水界面においてdiffuseな界面を形成していることが明らかになった。

発表当日は、上述のdiffuseな界面領域と摩擦特性の関係について議論する。

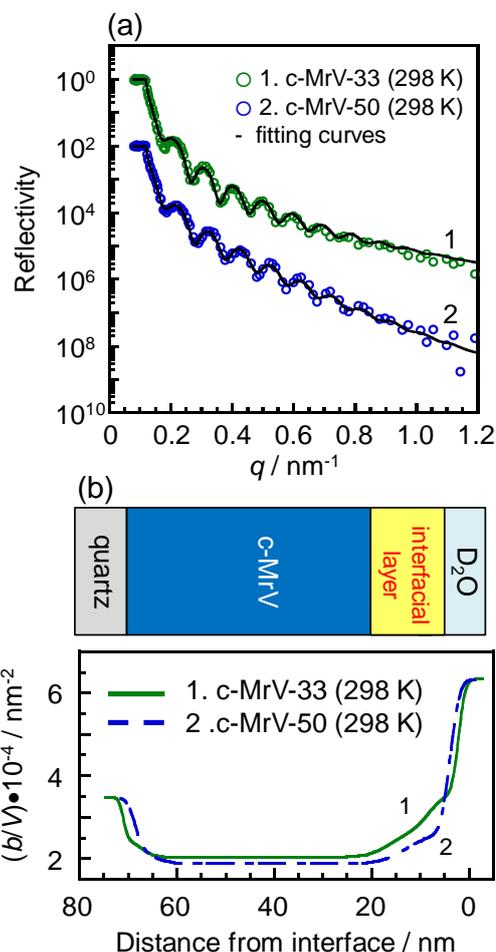


図1. c-MrV-33 および c-MrV-50 薄膜の (a) NR 曲線および (b) (b/V) プロファイル。

(D2-2)

中性子反射率法によるトライボロジー現象の理解 Neutron Reflectometry Studies for Understanding of Tribological Phenomena

平山朋子¹

¹ 同志社大

機械工学技術において、要素間の摩擦およびそれに伴う摩耗の発生に関する諸問題は極めて重要な課題であり、トライボロジー分野において多くの研究が進められている。機械における摩擦の形態は乾燥摩擦と潤滑摩擦に大別することができ、さらに潤滑摩擦は、一般的に、境界潤滑状態、混合潤滑状態、流体潤滑状態(弾性流体潤滑状態含む)の三態に分類できる。このうち、最も摩擦損失が大きいのは境界潤滑時であることから、高効率な低摩擦摺動の実現を目指す上で境界潤滑摩擦の現象理解は決して避けて通ることができない。

境界潤滑状態を表す摩擦モデルが初めて公に提示されたのは1930年代であり、その歴史は極めて古い。境界潤滑状態においては、固体表面あるいは固体間に形成される何らかの柔らかい「層」(一般的に「境界潤滑層」と呼ばれる)の存在がキーとなっているとされており、これまで、それら層の構造および形成メカニズムに関する多くの議論がなされてきた。一般的な機械において、そのような境界潤滑層形成の素となるのは、主として、潤滑油中に混入されている添加剤である。中でも、「油性剤」は脂肪酸、アルコール、アミン、エステルなどの有機分子から成り、摩擦面に吸着することによって固体同士の直接接触を防ぐ役割を果たすとされる。

近年、自動車をはじめとする各種機械において、更なる低摩擦化への要求が日増しに高まっている。特に自動車においては、2010年ごろからエンジンオイルの急速な低粘度化が進められており、潤滑状態は極めて厳しいものとなってきている。そのような厳しい境界潤滑状態において、添加剤の最適化、高性能化は喫緊の課題であり、添加剤から成る境界潤滑層の in-situ 分析に大きな期待が寄せられてきた。

そのような中、著者らは中性子反射率法(NR)を中心とする固体/潤滑油界面の in-situ 分析を世界に先駆けて行い、添加剤吸着層の厚みや密度の定量化に成功し、実績を残してきた。本発表では、トライボロジーにおける固液界面分析の重要性とNRによるその分析事例を中心に、近年の研究動向と取り組みの一端を紹介する。

トリブロック型高分子添加剤による潤滑評価： 共振ずり測定と中性子反射率測定

Lubrication by Tri-Block Copolymer Additive: Resonance Shear Measurement and Neutron Reflectivity

水上雅史¹、栗原和枝²

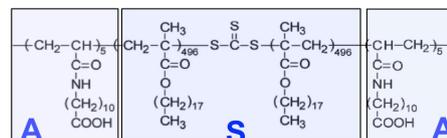
1 東北大多元研、2 東北大 NICHe

【はじめに】 摩擦・潤滑の制御は機械における効率的エネルギー利用や耐久性・信頼性の鍵であり、特に、境界潤滑と呼ばれる高荷重・低滑り速度条件での摩擦や摩耗の低減が課題である。最近、我々のグループでは、表面力装置を用いた評価により、新たに設計したトリブロック型高分子(Fig.1)の PAO への添加により、摩擦係数が 0.47 (PAO 中)から 0.039 (1 日後)、0.002 (2 日後)まで下がることを明らかにした^[1]。摩擦低下に伴い油膜厚さも減少したことから、高分子の吸着構造と潤滑特性が関連していると考えられる。本研究では、中性子反射率測定と表面力・共振ずり測定法を用いて、このトリブロック ASA 高分子添加剤の吸着構造と潤滑特性の相関を検討した。

【実験】 基油として重水素化ヘキサデカン (HD-d34)を用い、ASA 高分子 0.5 wt%溶液中のシリカ表面間の表面力と摩擦を、共振ずり測定法により評価した(Fig.2)。J-PARC の BL16 (SOFIA)にて、ASA 高分子 HD-d34 溶液とシリカ界面の中性子反射率測定を行い、ASA 高分子の吸着構造を評価した (Fig.3)。

【結果と考察】 ASA 高分子のヘキサデカンへの添加により、摩擦係数は 0.72 (1 日後)、0.28 (2 日後)となった。荷重下での油膜厚さは 13 nm (1 日後)、34 nm (2 日後)となった。PAO 中と比較して摩擦が高く、油膜が厚い理由として、ASA 高分子の HD-34 への溶解性が高いことが考えられる。

中性子反射率測定より、時間経過に伴い ASA 高分子の吸着量増大が観測され、定性的には傾向が一致した。中性子反射率と力測定で得られた油膜厚の定量的な対応について現在検討を進めている。



$$M_n = 339000, M_n/M_w = 1.76$$

Fig. 1 ASA triblock polymer additive.

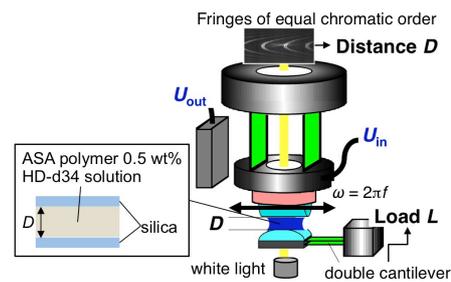


Fig.2 Resonance shear measurement.

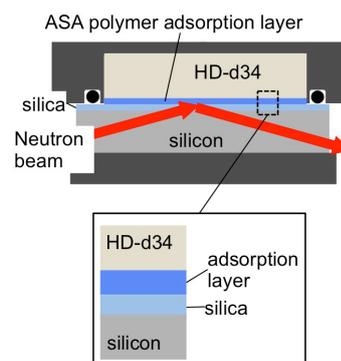


Fig.3 Neutron reflectometry on ASA polymer adsorbed on silica in HD-d34.

[1] S. Yamada, A. Fujihara, S. Yusa, T. Tanabe, K. Kurihara, *Langmuir* **31**, 12140 (2015).

(D2-4)

量子ビームで観るフィラー界面近傍における タイヤ用ゴムの組成プロファイル Composition Profiles of Tire Rubber at Filler Interface with Quantum Beam

堀耕一郎¹、山田悟史¹、増井友美²、藤井義久³、岸本浩通²、瀬戸秀紀¹
1 KEK 物構研、2 住友ゴム工業(株)、3 三重大学

タイヤはフィラーとエラストマーのコンポジットであり、その物性は、エラストマー中におけるフィラーの分散性および表面物性、エラストマーの架橋密度、フィラーとエラストマーの密着性等に依存する。とくに、フィラーとエラストマーの密着性は、タイヤ用ゴムの強度、摩耗、ブレーキ性能、転がり抵抗に大きく影響を与える因子であるが、エラストマーの構造との関係は明らかになっていない。本研究では、フィラーの典型的な材料である、カーボン界面におけるエラストマーの密度プロファイルについて検討した。エラストマーとして、数平均分子量 190k、分子量分布 2.3 の 1,4-cis-ポリブタジエン (PB) を用いた。カーボン膜は、シリコン基板上にプラズマ化学気相成長法に基づき製膜した。その後、プラズマ処理を施すことで、膜の表面自由エネルギーが異なる 3 種類の基板 (carbon-30、-45、-58、数値は膜の表面自由エネルギー) を調製した。PB 膜は、スピンコート法に基づき、トルエン溶液からカーボン膜上に調製し、真空下、室温で 12 h 以上乾燥することで測定試料を得た。PB 膜の膜厚方向に対する密度プロファイルは、X 線反射率 (XR) 測定に基づき評価した。図 1 (a) は XR 曲線である。carbon-30 上における膜の密度が一番大きく、carbon-58 上のそれが一番小さかった。膜の密度が異なるということは、系内における分子鎖の自由体積が異なることに対応し、ひいては、PB 分子鎖の熱運動性が異なることが予想される。当日は、カーボン膜表面に存在する PB 分子鎖の運動性についても併せて報告する。

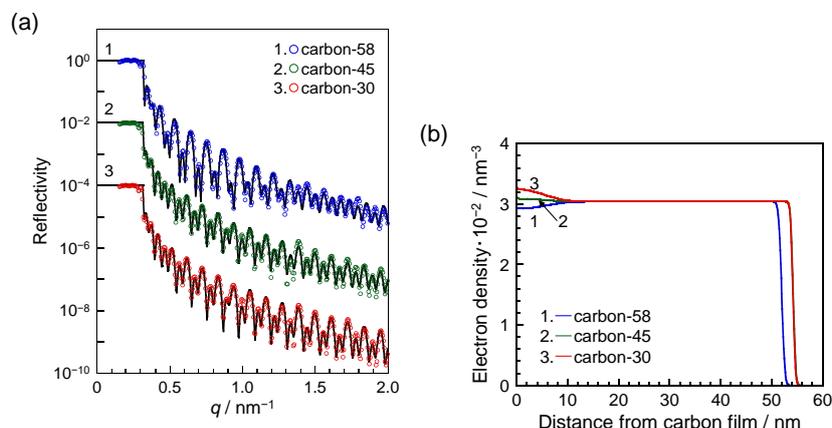


図 1 (a) 試料の XR 曲線。丸は実験値、実線は図 1 (b) の密度プロファイルより計算した値。

(D2-5)

ミュオンスピン緩和法で明らかになった高分子ダイナミクス Polymer dynamics revealed by muon spin relaxation

竹下聡史¹、下村浩一郎¹、岡部博孝¹、平石雅俊¹、幸田章宏¹、
小嶋健児¹、門野良典¹、瀬戸秀紀¹、増井友美²、若林昇²

1 KEK 物構研、2 住友ゴム

近年エラストマー材料の開発においては、損失正接の周波数依存性に基
づき、目的とする物性の特性周波数帯域におけるエネルギー損失をコント
ロールすることが開発指標の一つとなっている。このため、各周波数帯域にお
ける損失正接と、マクロブラウン運動、ミクロブラウン運動や分子回転など、分子
の運動モードとの関係を明らかにする事は非常に重要である。分子運動につ
いての微視的な情報を得るためには、X線、中性子線や核磁気共鳴法等の微
視的実験手法を適用する事が必要不可欠である。本研究では、量子ビーム
の一つであるミュオンビームを利用し、MHz~GHz 帯の周波数領域に感度を
有する微視的実験手法ミュオンスピン緩和(μ SR)法をポリマー材料に対し適
用することで、ダイナミクスに関する微視的情報を得ることを目的としている。

本発表では、ゴムの材料として最も基本的な化学構造を有する low
cis-polybutadiene の μ SR 測定を J-PARC MLF MUSE にて行い、MHz 帯にお
ける分子運動に関する知見を得られたので報告する。得られた μ SR 時間スペ
クトルは、反磁性ミュオンに帰属される成分とミュオニウム・ラジカルに帰属さ
れる成分の和で説明することができた。このうち反磁性ミュオン成分について
詳細な実験・解析を進めた結果、得られた分子ダイナミクスの揺らぎ周波数が、
1 MHz~200 MHz 程度の領域に存在する複分散の緩和モードを捉えているこ
とが明らかとなった。この緩和モードは α 緩和や Johari-Goldstein (JG) 緩和と
は異なる弱い温度依存性を示しており、例えば鎖間の相対的運動に起因する
ダイナミクス等の、別の緩和機構を捉えている物と推測された。